PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :
B32B 15/08, B65D 65/40

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/19184

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. September 1994 (01.09.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH94/00035

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Februar 1994 (17.02.94)

(30) Prioritätsdaten:
576/93-4 25. Februar 1993 (25.02.93) CH

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG [CH/CH]; CH-8034 Zürich (CH).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BREITLER, Hans, Peter [CH/CH]; Schützenstrasse 19, CH-8280 Kreuzlingen (CH). SOMMERER, Klaus [DE/DE]; Zur Breite 5, D-78476 Allensbach (DE). ROULIN, Monique [CH/CH]; Neustadt 63, CH-8200 Schaffhausen (CH).

(74) Anwalt: ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG; CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFF

(57) Abstract

A composite material capable of being deep-drawn and/or stretch-formed is disclosed, for example for producing stretch-formed containers for pharmaceuticals. The composite material contains a metallic layer and a plastic layer arranged on each side of the metallic layer. The metallic layer is 8 to 80 μm thick and the plastic layers are each 20 to 50 μm thick. The plastic layers contain or are made of polyamide-based thermoplastics.

(57) Zusammenfassung

Tief- und/oder streckziehfähiger Verbundwerkstoff, beispielsweise zur Herstellung von streckgezogenen Behältern für pharmazeutische Produkte. Der Verbundwerkstoff enthält eine Metallschicht und beidseitig der Metallschicht eine Kunststoffschicht, wobei die Mettallschicht eine Dicke von 8 bis 80 μm aufweist, und die Kunststoffschichten je eine Dicke von 20 bis 50 μm aufweisen und die Kunststoffschichten Thermoplaste auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verbundwerkstoff

Die Erfindung betrifft ein streck- und/oder tiefziehfähiges Metall-Kunststoff-Verbundwerkstoff, die Verwendung des Verbundwerkstoffes und Behälter aus dem Verbundwerkstoff.

Es ist bekannt aus Verbundwerkstoffen, streckengezogene Aluminium-Formpackungen für Pharmaprodukte und Lebensmittel z.B. als Durchdrückpackungen, Behältnisse, Untersiegelwannen, Doppelausformungen usw. einzusetzen. Diese sind in der Lage, die hohen Schutzanforderungen der Füllgüter gegen das Eindiffundieren von Sauerstoff, Wasserdampf und Licht oder das Ausdiffundieren von z.B. Duftstoffen optimal zu erfüllen, sowie die Benützerfreundlichkeit der Verpackung zu verbessern.

Ausserdem gehören oft Sterilisierbarkeit, die Pasteurisierbarkeit oder die Heissabfülleignung zu den gestellten Anforderungen.

Es ist Stand der Technik, streckgezogene Behälter aus Verbundwerkstoffen oder Laminaten herzustellen, die eine mittlere Aluminiumschicht, eine äussere Schicht aus orientiertem Polyamid und eine innere Schicht aus Polyvinylchlorid aufweisen. Aus Gründen des Umweltschutzes ist heute die Verwendung von Polyvinylchlorid einzuschränken. Polyvinylchloridfreie oder -arme Schichten haben den Vorteil, dass, wenn sie nicht stoff-rezykliert sondern energie-rezykliert werden, beim Verbrennen keine oder nur wenig Schadstoffe entstehen. Auch ist es für eine Entsorgung und Rezyklierung von solchen Laminaten vorteilhaft, dass möglichst wenig verschiedene Materialklassen vorhanden sind.

Verbundwerkstoffe für Verpackungen, die kein Polyvinylchlorid enthalten, sind an sich bekannt.

In der EP-A-0 474 587 wird ein Verbund für Behälter beschrieben, das Barriereeigenschaften aufweist. Der Verbund weist eine Metallschicht und beidseitig der Metallschicht je eine Polyolefinschicht auf. Dieser Verbund vermag nicht allen heute geforderten Eigenschaften gerecht zu werden.

Die DE-OS 27 57 370 beschreibt eine Verbundfolie zur Herstellung von tiefgezogenen Formteilen. Die Verbundfolie ist jedoch auf eine spezifische Aluminiumfolie angewiesen.

Die US-Patentschriften 4'085'244 und 4'216'268 beschreiben einen laminierten Verpackungsfilm aus einem äusseren biaxial orientierten Polyamidfilm, einer flexiblen Metallfolie, einem biaxial orientierten Polypropylen und einer inneren Siegelschicht zur Herstellung von Beuteln. Diese Folie ist aufgrund ihres asymmetrischen Aufbaus mit einer verhältnismässig starken inneren Polypropylenschicht als Streckziehlaminat wenig geeignet. Im weiteren ist das Rezyklieren durch die Anwendung von Kunststoffen zweier Klassen erschwert.

In der DE-Patentschrift 34 36 412 ist eine ein- oder beidseitig mit einer biaxial orientierten Polyesterfolie kaschiertes Metallblech beschrieben, das zum Ziehen von Dosen geeignet sein soll. Um den sicheren Verbund von Metall mit der Polyesterfolie zu erzielen, muss das Metallblech eine Doppelschicht aus hydratisiertem Chromoxid aufweisen. Ein derartiges Metallblech ist in seiner Hersellung aufwendig und Chromoxidschichten sind z.B. in der Lebensmittelverpackung unerwünscht bzw. können verboten werden.

Keiner dieser bisher beschriebenen Verbundewerkstoffe, Folienverbunde oder Laminate kann die zum Streckziehen geforderten optimalen Eigenschaften auf sich vereinigen. Dies betrifft auch die aus Umweltschutzgründen geforderten Eigenschaften, die z.B. die Rezyklierbarkeit von Laminaten resp. der daraus gefertigten Gegenstände, wie Verpackungen, fordern.

Die bisher bekannt gewordenen Verpackungslaminate weisen den Nachteil auf, nicht alle von der Verpackungsindustrie geforderten Eigenschaften, wie die Planheit (Steifigkeit) nach einer Umformung und die Befähigung der Laminate für Tief- oder Streckziehverfahren und auch für schockartig und/oder langeinwirkende Kälte- und Vakuumbedingungen sowie lange Lagerbedingungen, Pasteurisier- und Sterilisierbedingungen gleichermassen geeignet zu sein.

Ein geeigneter Verbundwerkstoff muss das Dehnen der Metallschicht während dem Streckziehprozess unterstützen, so dass Flächendehnungen von 80 % und höher ohne Beschädigung, wie Perforierung der Metallschicht erreicht werden können. Der Schutz der Metallschicht bezüglich Beschädigung durch Reissen oder Perforation ist von grosser Bedeutung, da die Metallschicht vornehmlich als Barriereschicht gegen das Eindiffundieren von Gasen, wie Sauerstoff, von Wasserdampf und von Licht, sowie gegen das Ausdiffundieren von Duft- und Aromastoffen dient.

Der Verbundwerkstoff muss auch nach dem Streck- oder Tiefziehverfahren ohne Delamination und Formänderung den Bedingungen eines Schockgefrier- und/oder eines Gefriertrocknungsprozesses gewachsen sein.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, einen tief- und/oder streckziehfähigen Metall-Kunststoff-Verbundwerrkstoff zur Verfügung zu stellen, der die genannten Nachteile nicht aufweist und die geforderten Eigenschaften hat.

Erfindungsgemäss wird das gestellte Ziel durch einen tief- und/oder streckziehfähigen Verbundwerkstoff erreicht, wobei der Verbundwerkstoff eine Metallschicht und beidseitig der Metallschicht eine Kunststoffschicht enthält, wobei die Metallschicht eine Dicke von 8 bis 80 µm aufweist und die Kunststoffschichten je eine Dicke von 20 bis 50 µm aufweisen und die Kunststoffschichten Thermoplaste auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen.

Die Metallschicht des Verbundwerkstoffes kann beispielsweise aus Eisen, Stahl oder Kupfer sein, bevorzugt ist eine Metallschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Zweckmässig ist eine Metallschicht aus Aluminium mit einer Reinheit von 98,6 % un höher, bevorzugt von 99,2 % und höher und besonders bevorzugt von 99,5 % und höher. Weiter zweckmässig sind Aluminiumlegierungen, z.B. des Typs AA 8014, AA 8079, oder AA 8101.

Bevorzugt sind Folien aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Die Folien weisen beispielsweise eine Reissdehnung von kleiner als 30 % uns insbesondere kleiner als 10 %, jeweils bei einer Dehnungsgeschwindigkeit

von kleiner als 10'%/sec auf (DIN 53 455).

Insbesondere bevorzugt ist als Metallschicht ein weichgeglühtes, feinkörniges und/oder weitgehend texturfreies (isotropes) Aluminiumdünnband, insbesondere mit wenigstens 5 und besonders bevorzugt 7 Kornlagen über die Dicke des Bandes.

Die Oberfläche der Metallschicht und insbesondere der Aluminiumschicht ist vorzugsweise homogen, ohne Restschmiermittel und mit definierter Oberfläche. Die Aluminiumoberflächen können beispielsweise mit Einbrennlackierungen auf Epoxy- oder Phenolbasis oder mit Konversionsschichten, wie Mischoxid- und/oder Hydratschichten, behandelt sein. Weiter können die Oberflächen durch eine Koronaentladungsbehandlung vorbehandelt sein.

Die Kunststoffschichten enthalten einen Thermoplasten auf Polyamid-Basis oder können überwiegend einen Thermoplasten auf Polyamid-Basis enthalten oder können aus einem Thermoplasten auf Polyamid-Basis bestehen.

Zu den Thermoplasten auf Polyamid-Basis gehören beispielsweise die Polyamide Polyamid 6, ein Homopolymerisat aus ε-Caprolactam (Polycaprolactam); Polyamid 11, Polyamid 12, ein Homopolymerisat aus ω-Laurinlactam (Polylaurinlactam); Polyamid 6,6, ein Homopolykondensat aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure (Polyhexamethylenadipamid); Polyamid 6,10, ein Homopolykondensat aus Hexamethylendiamin und Sebacinsäure (Polyhexamethylensebacamid); Polyamid 6,12, ein Homopolykondensat aus Hexamethylendiamin und Dodecandisäure (Polyhexamethylendodecanamid) oder Polyamid 6-3-T, ein Homopolykondensat aus Trimethylhexamethylendiamin und Terephthalsäure (Polytri-methylhexamethylenterephthalamid), sowie Gemische davon. Bevorzugt sind Polycaprolactame.

Mit den Kunststoffschichten können z.B. Monofilme oder -schichten und Verbunde von zwei oder mehreren Filmen oder Schichten aus Kunststoffen, wie aus Polyamiden, Polyamidgemischen oder Misch-, Block-, Pfropf- oder Copolyamiden umfasst sein.

Die Kunststoffolien an sich können als Monofilm, jedoch auch als Verbund zweier oder mehrerer Filme vorliegen.

Die Polyamide und die Kunststoffschichten oder die Kunststoffolien daraus können mit Zusätzen, wie z.B. Stabilisatoren, Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten etc. versehen werden.

Die Kunststoffschichten können gereckt sein und sind zweckmässig uniaxial und bevorzugt biaxial gereckt. Insbesondere können die Kunststoffschichten, insbesondere Kunststoffolien, uniaxial und bevorzugt biaxial gereckte Thermoplaste auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen. Ganz besonders bevorzugt sind uniaxial oder insbesondere biaxial gereckte Polyamide, insbesondere Polyamidfolien.

Das Fliessverhalten der Kunststoffschichten in Form von Folien und insbesondere der biaxial gereckten Polyamidfolien ist zweckmässig möglichst isotrop.

Im weiteren werden Kunststoffolien bevorzugt, deren Fliessverhalten eine hohe Verfestigung zeigt.

Mit hoher Verfestigung wird ausgedrückt, dass mit zunehmender Dehnung der Folie die Spannung in Maschinenrichtung und transversale Richtung ansteigt.

Ebenfalls bevorzugt ist ein Fliessverhalten der Folien, das durch einen positiven Verfestigungsanstieg, zumindest in der Maschinenrichtung oder der transversalen Richtung, gekennzeichnet ist. Der positive Verfestigungsanstieg drückt den Quotienten des Spannungsinkrementes über dem Dehnungsinkrement aus und liegt deshalb bevorzugt über einem Wert von 0, das heisst der Wert ist bevorzugt positiv.

Besonders geeignete Kunststoffolien weisen einen hohen R-Wert auf, wobei ein R-Wert insbesondere über 1 liegt. Der R-Wert drückt aus, ob das Material bevorzugt aus der Breite oder aus der Dicke der jeweiligen Folie fliesst. Ein R-Wert über 1 bedeutet, dass das Material bevorzugt aus der Breite der Probe fliesst.

Zu den bevorzugten Folien gehören beispielsweise biaxial gereckte Poly-

amidfolien mit einer Zugfestigkeit in beiden Richtungen von über 150 MPa, bevorzugt über 200 MPa.

Die Bruchdehnung bevorzugter Folien liegt z.B. bei über 40 % und insbesondere bei über 50 %.

Die Spannung im Dehnungsbereich von 5 bis 15 % von bevorzugten Folien liegt zweckmässig zwischen 40 und 120 MPa und insbesondere zwischen 50 und 100 MPa.

Die Dicke der Metallschicht kann bevorzugt von 40 bis 70 µm und insbesondere von 45 bis 60 µm betragen.

Die Dicke der Kunststoffschichten beträgt jeweils bevorzugt 20 bis 50 µm und insbesondere 20 bis 30 µm.

Die Kunststoffschichten beidseits der Metallschicht des erfindungsgemässen Verbundwerkstoffes können beispielsweise die gleiche Dicke aufweisen oder die Dicke der beiden Kunststoffschichten differiert bevorzugt nicht mehr als 20 %, insbesondere nicht mehr als 10 %, d.h. die Dicken der Kunststoffschichten differieren bevorzugt um 0 bis 20 %, respektiv 0 bis 10 %, ihres Masses der Dicke voneinander.

Die beidseitig der Metallschicht befindlichen Kunststoffschichten und insbesondere die Thermoplaste auf Polyamid-Basis können unabhängig voneinander jeweils ein- oder beidseitig zusätzlich mit einer aussenliegenden siegelfähigen Schicht und/oder einer Sperrschicht aus thermoplastischen Kunststoffen versehen sein.

Der erfindungsgemässe Verbundwerkstoff kann auch auf einer oder beiden Aussenseiten eine Siegelschicht oder siegelfähige Schicht aufweisen.

Der Verbundwerkstoff nach vorliegender Erfindung bildet einen kunststoffolienhaltigen Verbund und der kunststoffolienhaltige Verbund kann zur Erweiterung dessen Eigenschaften, mit einer bzw. mehreren weiteren Materialschichten, wie z.B. Folien aus Kunststoff, überzogen werden.

Siegelfähige Schichten sind z.B. siegelbare Folien, die z.B. mittels Lackkaschierung, z.B. mit lösemittelhaltigen oder lösemittelfreien Klebern, bzw. wasserbasierenden Klebstoffsystemen, durch Extrusionskaschierungen oder durch Extrusionsbeschichtung aufgebracht werden. Siegelbare Folien können beispielsweise LLDPE, LDPE, MDPE, HDPE, Polypropylen, Polyethylenterephthalat oder Ionomere auf Polyolefinbasis enthalten oder daraus bestehen. Ionomere oder ionenhaltige Polymere mit typischen Ionomereigenschaften können thermoplastische Copolymere von Olefinen mit carboxylhaltigen Monomeren, von denen ein Teil als freie Carboxylgruppen vorliegen und der Rest mit Metallkationen gebunden ist, so dass eine gewisse Quervernetzung erreicht wird, darstellen. Ionomere auf Basis von Polyethylenen sind unter dem Markennamen Surlyn bekannt. Siegelbare Folien können eine Dicke von 6 bis 100 µm aufweisen. Es können auch eine oder mehrere Schichten z.B. eines Siegellacks oder Heissiegellacks durch eine Lackanwendung auf den Kunststoffolienverbund, beispielsweise in einer Dicke von 1 bis 10 µm, aufgebracht werden.

Sowohl durch eine einseitge als auch beidseitige Coextrusion der Kunststoffschichten mit beispielsweise einem Polypropylen/Polyethylen-Copolymer erhält man einen einseitig resp. beidseitig siegelbaren Verbund.

Demnach ist es zweckmässig, dass die Kunststoffschichten einen Thermoplasten auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen und wenigstens einer der Thermoplasten auf Polyamid-Basis auf wenigstens einer Seite mit einer Siegelschicht versehen ist. D.h., jede Schicht aus einem Thermoplasten auf Polyamid-Basis kann, unabhängig von den anderen Schichten, ein- oder beidseitig mit einer siegelfähigen Schicht bedeckt sein.

Neben der Metallfolie kann auch wenigstens eine weitere Schicht als Sperrschicht für Gase, Dämpfe, Feuchtigkeit, Geruch- und Geschmackstoffe vorgesehen werden. Beispiele von Sperrschichten sind Folien mit Sperreigenschaften aus thermoplastischen Kunststoffen. Beispiele sind Folien aus Ethylenvinylalkohol-Copolymeren, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril, z.B. BAREX, Polyacryl-Polyamid-Copolymere Sperrschicht-Copolyester, z.B. Mitsui B-010, aromatische und amorphe Polyamide, z.B. N-MXD6 der Mitsubishi Gas Chemical, bestehen oder diese Polymere enthalten und können z.B. 6 µm bis 100 µm dick sein. Bevorzugt ist eine Polyvinyliden-

Sperrschicht. Beispielsweise liegen Sperrschichten zwischen der Metallschicht und der oder den Polyamidschichten, bevorzugt liegen die Sperrschichten an der Polyamidschicht, auf der Metallschicht abgewandten Seite, an. Insbesondere ist eine Sperrschicht auf einer Seite der Metallschicht, aufliegend auf der Polyamidschicht vorgesehen.

Die Oberfläche der Kunststoffolien soll zweckmässig mindestens 35 mN/m, bevorzugt mindestens 38 mN/m Oberflächenspannung aufweisen, damit das Auftragen von Kleber auf die Kunststoffoberfläche optimal durchgeführt werden kann.

Durch Korona-, Plasma- oder Flammvorbehandlung der Oberflächen der Kunststoffolien und/oder der Metall-, wie Aluminiumoberflächen können die Oberflächenspannungen und damit auch die Klebeigenschaften gesteuert werden.

Zum Verbinden der Kunststoffolien mit dem Aluminium oder der Kunststoffolien unter sich wird zweckmässig ein Kaschierkleber und/oder ein Haftvermittler (Primer) angewendet. Der Kaschierkleber kann durch Lackkaschierung auf die zu verklebende Oberfläche aufgetragen werden.

Geeignete Kleber sind beispielsweise Vinylchlorid-Copolymerisate, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisate, polymerisierbare Polyester, Vinylpyridin-Polymerisate, Vinylpyridin-Polymerisate in Kombination mit Epoxidharzen, Butadien-Arylnitril-Methacrylsäure-Copolymerisate, Phenolharze, Kautschukderivate, Acrylharze, Acrylharze mit Phenol bzw. Epoxidharzen, siliciumorganische Verbindungen, wie Organosilane, modifizierte Polyolefine, wie säuremodifizierte Polyolefine oder Ethylenacrylsäure (EAA).

Bevorzugt werden EAA (Ethylenacrylsäure) oder modifizierte Polyolefine, wie z.B. modifizierte Polypropylene.

Ein bevorzugtes modifiziertes Polypropylen ist ein Addukt aus Maleinsäureanhydrid und einem Ethylen-Propylen-Copolymer. Ganz besonders bevorzugt werden Dispersionen von modifizierten Polyolefinen. Ein Beispiel einer Dispersion eines modifizierten Polypropylens ist Morprime (Mar-

kenname der Firma Morton Chemical Division fo Norton Norwich Products, Inc.).

Weiter geeignet sind Haftvermittler, wie Nitrilkautschuk-Phenolharze, Epoxide, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, urethanmodifizier-te Acryle, Polyester-co-Polyamide, Heissschmelzpolyester, mit Heissschmelzpolyester vernetzte Polyisocyanate, polyisobutylenmodifizierte Styrol-Butadien-Kautschuke, Urethane, Polyurethane, Ethylen-Acrylsäure-Mischpolymere und Ethylenvinylacetat-Mischpolymere.

Werden als Kleber Kaschierkleber angewendet, so können die Kaschierkleber lösungsmittelhaltig oder lösungsmittelfrei und auch wasserhaltig sein. Beispiele sind lösungsmittelhaltige, lösungsmittelfreie oder wässrige Acrylatkleber oder Polyurethan-Kleber.

Bevorzugt werden Kaschierkleber auf Polyurethan-Basis.

Der Haftvermittler oder Primer kann beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 10 g/m², zweckmässig in Mengen von 0,8 bis 6 g/m² und bevorzugt in Mengen von 2 bis 6 g/m² angewendet werden.

In der Regel wird eine Schichtdicke des Klebers von 1 bis 12 µm und bevorzugt von 1,5 bis 9 µm eingehalten. Anstelle der Schichtdicke lässt sich die Menge des Klebers, insbesondere zwischen der Metallschicht und den beidseitig der Metallschicht unmittelbar angeordneten Kunststoffschichten durch die Menge des Kaschierklebers ausdrücken. Beispielsweise liegt die Menge bei 1,0 bis 14 g/m², zweckmässig bei 1,5 bis 9 g/m² und bevorzugt bei 1,5 bis 6 g/m². Die Menge ist ohne allfälliges Lösungsmittel angegeben. Die Kunststoffolien können auch gegenseitig oder auf die Metall-, wie Aluminiumoberfläche wärmekaschiert werden.

Typische Schichtaufbauten für Verbundwerkstoffe nach vorliegender Erfindung enthalten beispielsweise

a) ein mittlere Schicht aus Aluminium in einer Dicke von beispielsweise 8 bis 80 µm, bevorzugt von 40 bis 70 µm und insbesondere 45 bis 60 µm und beidseitig der Aluminiumschicht

b) und b') je eine Schicht eines Kaschierklebers und/oder Haftvermittlers in einer Dicke von 1,5 bis 9 µm, resp. 1 bis 10 g/m²

c) und c') je eine Schicht eines biaxial gereckten Polyamides in einer Dicke von beispielsweise 20 bis 50 µm, bevorzugt 20 bis 40 µm und insbesondere 20 bis 30 µm

und gegebenenfalls

d) und/oder d') eine Sperrschicht oder je eine Sperrschicht

und gegebenenfalls

e) und/oder e') eine Schicht eines Siegellackes oder eine Siegelschicht oder je eine Schicht eines Siegellackes oder eine Siegelschicht in Mengen von 2 bis 6 g/m², resp. in bis 10 µm Dicke.

Zwischen den Schichten c) und d), c) und e) und/oder d) und e), resp. c') und d'), c') und e') und/oder d') und e') können ebenfalls Kaschierkleber- und/oder Haftvermittlerschichten b), resp. b') angewendet werden.

Zweckmässige Verbundwerkstoffe enthalten beispielsweise die Schicht a), die Schichten b) und b'), die Schichten c) und c') und eine Schicht e) oder enthalten die Schicht a), die Schichten b) und b'), die Schichten c) und c') und die Schicht e'). Andere zweckmässige Verbundwerkstoffe enthalten beispielsweise die Schicht a), die Schichten b) und b'), die Schichten c) und c'), gegebenenfalls eine weitere Schicht b') und darauf eine Schicht d'), sowie gegebenenfalls auf der Schicht c) und/oder d') je eine Schicht e) respektive e'). Zwischen der Schicht c) und e) oder Schicht d') und e') kann jeweils auch eine Schicht b) respektive b') vorgesehen sein. Sinngemäss befinden sich auf einer Seite der Schicht a) die Schichten b), c), d) und e) und auf der anderen Seite der Schicht a) die Schichten b'), c'), d') und e').

Aus den erfindungsgemässen Verbundwerkstoffen hergestellte Verpackungen

oder Teile von Verpackungen müssen z.B. hitzebeständig und kältebeständig sein, sowie diesen Bedingungen, auch im Vakuum, widerstehen. Deshalb sind die einzelnen Bestandteile der Verbundwerkstoffe sowohl für sich, als auch in gegenseitigem Verbund zweckmässig hitzebeständig und kältebeständig. Diese Eigenschaften treffen insbesondere für die einzelnen Kunststofffolien, allfällige Extrudate, Coextrudate oder Laminate und die verwendeten Kleber und Haftvermittler zu.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemässen streckziehfähigen Verbundwerkstoffes zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen und insbesondere streckgezogenen Behältern, z.B. Bodenteilen, Blisterpackungen, Blisterpackungsbodenteilen oder Behältern oder Bodenteilen mit einer Mehrzahl von Fächern, Vertiefungen oder Näpfchen. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung der erfindungsgemässen Verbundwerkstoffe zur Herstellung von kalt tief- und/oder streckgezogenen und insbesondere streckgezogenen Behältern.

Die tief- und/oder streckziehfähigen Verbundwerkstoffe gemäss vorliegender Erfindung sind beispielsweise zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen Behältern mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von beispielsweise 1 zu 4 und zweckmässig von 1 zu 3,7 bis 3,2, insbesondere bei flachem Behälterboden, geeignet.

Mit Durchmesser sind bei Behältern nicht runden Grundrisses sinngemäss die Länge der Diagonale oder die durchschnittlichen Längen der Diagonalen zu verstehen.

Die Verfahren zum Tiefen, wie Tiefzieh- oder Streckverfahren oder Kombinationen davon, zur Herstellung von Behältern aus den erfindungsgemässen tief- und/oder streckziehfähigen Verbundwerkstoffen sind an sich bekannt. In der Regel wird ein Abschnitt des Verbundwerkstoffes über eine Matrize gelegt. Am Rande der Matrize, mit Hilfe eines Niederhalters, wird der Verbundwerkstoff festgehalten und ein Stempel senkt sich unter Verformung des Verbundwerkstoffes in die Matrize. Die erfindungsgemässen Verbundwerkstoffe eignen sich insbesondere zum Streckziehen. Die erfindungsgemässen Verbundwerkstoffe eignen sich insbesondere zum kalten Tiefen und zum kalten Streckziehen.

Der Verbundwerkstoff wird beim Streckziehen, da aus dem Randbereich kein Material nachfliessen kann, gestreckt. Dadurch nimmt die Dicke des Laminates ab.

Der beschriebene Verbundaufbau des erfindungsgemäsen Verbundwerkstoffes hat eine optimale Streckziehneignung mit kontrollierten mechanischen Eigenschaften, die das Dehnen der Aluminiumschicht während dem Streckziehprozess unterstützen, so dass Flächendehnungen von 80 % und höher ohne Beschädigung der Metallschicht erreicht werden können.

Im uniaxialen Spannungszustand können Dehnungen ohne Beschädigung der Aluminiumschicht bis 40 % und höher erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung umfasst auch Behälter aus dem erfindungsgemässen streckziehfähigen Verbundwerkstoff, zweckmässig mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 1 zu 4 und bevorzugt von 1 zu 3,7 bis 1 zu 3,2, insbesondere bei flachem Behälterboden.

Die Behälter, die aus dem erfindungsgemässen streckziehfähigen Verbundwerkstoff hergestellt werden, sind ihrerseits beispielsweise zur Aufnahme von Nahrungsmitteln für Mensch oder Tier geeignet. Andere Verwendungszwecke sind z.B. Behälter für pharmazeutische Erzeugnisse, wie Dragees, Tabletten, Pulver etc. und kosmetische Produkte, wie parfümierte Servietten, Färbemittel etc.

Vorliegender erfindungsgemässer Verbundwerkstoff eignet sich insbesondere zur Verwendung zum Streckziehen zur Formung von Tablettenverpackungen. Solche Tablettenverpackungen können einen Boden mit wenigstens einem und insbesondere eine Vielzahl, beispielsweise 5 bis 50 einzelne Fächer, Vertiefungen oder Näpfchen aufweisen, in die eine Tablette oder eine andere Darreichungsform eines Wirkstoffes eingelegt werden kann, um anschliessend ein Deckelmaterial aufzubringen und den Boden mit einem Deckel trennfest zu verbinden. Solche Tablettenverpackungen sind in der Fachwelt als Blisterpackungen bekannt. Die Bodenteile aus einem Verbundwerkstoff nach vorliegender Erfindung werden beispielsweise durch Vorbereiten von Verbundwerkstoff in Form von Vorratsrollen oder Bögen und Zu-

führen des Verbundwerkstoffes zu einer Streckvorrichtung, wobei ein Tiefen erfolgt, und anschliessendes Konfektionieren, erzeugt. Es ist auch möglich, den erfindungsgemässen Verbundwerkstoff für Bodenteile von Verpackungen für pharmazeutische Produkte zu verwenden, wobei das pharmazeutische Produkt in flüssiger Form in den Bodenteil einer Verpackung mit Vertiefungen gegeben, gefroren oder schockgefroren und einem Gefriertrocknungsprozess unterworfen wird, um anschliessend den Bodenteil mit einem Deckel zu verbinden, wobei das gefriergetrocknete pharmazeutische Produkt jeweils in einer Vertiefung im Bodenteil verbleibt.

Beispielsweise kann ein pharmazeutischer Wirkstoff in eine wasserlösliche Matrix aufgenommen werden, wobei die Matrix eine Mischung von Sacharid und Polymer sein kann, und wobei die Formulierung auch andere Hilfsstoffe, wie Suspensionshilfsmittel, Netzmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Farbstoffe und Geschmacksstoffe enthalten kann. Aus diesen Materialien wird eine stabile wässrige Suspension erzeugt und die Suspension bereitgestellt. In jedes der einzelnen Vertiefungen eines Bodenteils wird eine vorbestimmte Menge der Suspension gefüllt, und der Bodenteil mit Inhalt eingefroren. Die Bodenteile werden einer Gefriertrocknungsvorrichtung zugeführt und den Gefriertrocknungsbedingungen ausgesetzt. Nach erfolgter Gefriertrocknung bis zu einem vorbestimmten Grad werden die Bodenteile mit einem Deckelmaterial überdeckt und das Deckelmaterial um jedes Fach herum trennfest angesiegelt. Dieses Verfahren ist beispielsweise in "Manufacturing Chemist", February 1990, Seiten 36 und 37 beschrieben.

Demnach betrifft vorliegende Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemässen tief- und/oder streckziehfähigen Verbundwerkstoffes für die Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen Behältern mit einer Mehrzahl von Fächern, Vertiefungen oder Näpfchen (Blisterpackungen) für den Einsatz in Gefriertrocknungsverfahren von pharmazeutischen Formulierungen.

Ferner betrifft vorliegende Erfindung Behälter mit einer Mehrzahl von Fächern, Vertiefungen oder Näpfchen (Blisterpackungen) für den Einsatz in Gefriertrocknungsverfahren von pharmazeutischen Formulierungen, aus tief- und/oder streckziehfähigen Verbundwerkstoffen nach vorliegender

Erfindung.

Geeignetes Deckelmaterial zur Erzeugung der Deckel kann beispielsweise eine Metallfolie, wie eine Aluminiumfolie, beispielsweise in einer Dicke von 15 bis 25 µm sein, die an einer 20 bis 25 µm dicken Polyethylenterephthalatfolie anliegt und wobei die unbeschichtete Seite der Aluminiumfolie mit einem Heissiegellack beschichtet ist und der Deckel über den Heissiegellack am Bodenteil trennfest befestigt wird. Ein anderes Deckelmaterial kann beispielsweise von aussen nach innen folgende Schichten aufweisen, Kraftpapier mit einem Flächengewicht von 40 bis 60 g/m², eine Polyethylenterephthalatfolie einer Dicke von 10 bis 15 µm, eine 15 bis 25 µm dicke Aluminiumfolie und ein Siegellack in einer Menge von 6 bis 8g/m².

Beispiel 1

Auf ein Aluminiumdünnband mit einer Stärke von 45 µm und einer sauberen Oberfläche ohne Vorbehandlung wird ein Polyurethan-Kaschierkleber mit einem Auftragsgewicht von 4 g/m² aufgebracht.

Das Lösungsmittel vom Kaschierkleber wird im Trockenkanal verdampft und anschliessend wird auf dem Aluminiumdünnband im Kaschierspalt unter Druck eine biaxial gereckte Polyamidfolie mit einer Stärke von 25 µm kaschiert und der Verbund aufgewickelt oder gleich weiterverarbeitet.

Die Weiterverarbeitung erfolgt identisch wie vorhin, nur wird nun die andere Seite des Aluminiumdünnbandes unter gleichen Bedingungen eine Polyamidfolie einer Stärke von 25 µm kaschiert.

Eine der Polyamidfolien des Verbundes wird auf ihrer Aussenseite mit einem Heissiegellack, enthaltend Polyvinylidenchlorid, in einer Menge von etwa 1,5 g/m² beschichtet.

Beispiel 2

Ein Verbundwerkstoff gemäss Beispiel 1 wird anstelle des polyvinylidenchloridenhaltigen Siegellackes mit einem Heissiegellack in einer Menge

von 4 g/m² beschichtet.

Beispiel 3

Der Versuch gemäss Beispiel 1 wird wiederholt, anstelle der 45 µm dicken Aluminiumfolie wird eine 60 µm dicke Aluminiumfolie angewendet.

Beispiel 4

Der Versuch gemäss Beispiel 2 wird wiederholt, anstelle der 45 µm dicken Aluminiumfolie eine 60 µm dicke Aluminiumfolie angewendet.

Beispiel 5

Es wird aus einem Aluminiumdünnband, wobei die Reinheit des Aluminiums 98,5 % und die Dicke des Bandes 45 µm beträgt, und einem Polyamidfilm einer Dicke von 25 µm, ein Verbundwerkstoff folgenden Aufbaus hergestellt: Polyamidfilm 25 µm, Kleber 3,5 g/m², Primer oder Haftvermittler 2,0 g/m², eine Aluminiumfolie einer Dicke von 45 µm, eine Kleberschicht von 4 g/m² und eine Polyamidfolie einer Dicke von 25 µm. Es resultiert ein Verbundwerkstoff mit einem Flächengewicht von 188,5 g/m².

Beispiel 6

Es wird ein Verbundwerkstoff hergestellt enthaltend den folgenden Schichtaufbau, Polyamidfilm einer Dicke von 25 µm, ein Kleber in einer Menge von 3,5 g/m², ein Haftvermittler oder Primer von 2,0 g/m², eine Aluminiumfolie in einer Dicke von 60 µm, ein Kleber in einer Menge von 4,0 g/m² und ein Polyamidfilm in einer Dicke von 25 µm. Das Flächengewicht des fertigen Verbundwekstoffes beträgt 229 g/m².

Beispiel 7

Durch Streckziehen mit einem flachen Stempel von Durchmesser 27 mm und einer Matrize von Durchmesser 30 mm kann mit Mustern aus den Beispielen 1 bis 6 eine Bruchtiefe von über 9 mm erreicht werden.

Durch Streckziehen mit einem halbkugeligen Stempel mit Radius 13,5 mm und einer Matrize von Durchmesser 30 mm, kann mit Mustern aus den Beispielen 1 bis 6 eine Bruchtiefe von über 13 mm erreicht werden.

Ab einer Temperatur von 140 °C kann eine ausreichende thermische Siegelung an den Mustern aus den Beispielen 1 bis 6 durchgeführt werden.

Die Sterilisation bei einer Temperatur von 121 °C während 30 min nach der Umformung und eine Auslagerung während drei Monaten bei 45 °C führen zu keinen Delaminationen der Schichten der Muster aus den Beispielen 1 bis 6.

Eine Kältebehandlung bei Temperaturen von - 80 °C während 3 Minuten oder bei - 40 °C während 2 h bei einem Unterdruck und eine anschliessende Auslagerung während drei Monaten bei 45 °C führen zu keiner Delaminationen der Schichten der Muster aus den Beispielen 1 bis 6.

Eine Kältebehandlung bei Temperaturen von - 80 °C während 3 Minuten oder bei - 40 °C während 2 h bei Unterdruck von, wobei die Oberfläche der Muster mit einer wässrigen Suspension bedeckt ist, führt zu keinen Delaminationen an den Mustern gemäss Beispielen 1 bis 6.

Patentansprüche

1. Tief- und/oder streckziehfähiger Verbundwerkstoff,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Verbundwerkstoff eine Metallschicht und beidseitig der Metallschicht eine Kunststoffschicht enthält, wobei die Metallschicht eine Dicke von 8 bis 80 µm aufweist, und die Kunststoffschichten je eine Dicke von 20 bis 50 µm aufweisen und die Kunststoffschichten Thermoplaste auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen.

2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht eine Folie oder ein Dünnband aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung ist.

3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoplaste auf Polyamid-Basis ein Polycaprolactam oder ein Copolymer davon darstellen.

4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschichten aus Thermoplasten auf Polyamid-Basis biaxial gereckte Polyamidfolien sind.

5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschichten einen Thermoplasten auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen und wenigstens einer der Thermoplasten auf Polyamid-Basis auf wenigstens einer Seite mit einer Siegelschicht versehen ist.

6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht eine Dicke von 40 bis 70 µm beträgt.

7. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Kunststoffschichten je 20 bis 50 µm betragen.

8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Kunststoffschichten je 20 bis 30 µm betragen.

9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Kunststoffschichten in ihren Dicken um 0 bis 20 % ihres Masses der Dicke differieren.

10. Verwendung des Verbundwerkstoffes gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen Behältern.

11. Verwendung des Verbundwerkstoffes gemäss Anspruch 10 zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen Behältern mit einer Mehrzahl von Fächern, Vertiefungen oder Näpfchen (Blisterpackungen).

12. Verwendung des Verbundwerkstoffes gemäss Anspruch 10 zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen Behältern mit einer Mehrzahl von Fächern, Vertiefungen oder Näpfchen (Blisterpackungen) für den Einsatz in Gefriertrocknungsverfahren von pharmazeutischen Formulierungen.

13. Verwendung des Verbundwerkstoffes gemäss Anspruch 10 zur Herstellung von kalt tief- und/oder streckgezogenen Behältern.

14. Behälter hergestellt aus einem tief- und/oder streckziehfähigen Verbundwerkstoffes gemäss Anspruch 1.

15. Behälter mit einer Mehrzahl von Fächern, Vertiefungen oder Näpfchen (Blisterpackungen) für den Einsatz in Gefriertrocknungsverfahren von pharmazeutischen Formulierungen, hergestellt aus einem tief- und/oder streckziehfähigen Verbundwerkstoff gemäss Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No
PCT/CH 94/00035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT TER
IPC 5 B32B15/08 [redacted]D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 312 308 (MB GROUP PLC) 19 April 1989 see page 2, line 13 - line 16 see page 3, line 9 - line 19 see page 3, line 47 - line 49 see page 4, line 3 see page 4, line 57 - page 5, line 4; claims 11,14-16; figure 3	1-3, 6-10,14
A	---	11-13,15
X	EP,A,0 414 636 (ALUSUISSE-LONZA SERV. AG) 27 February 1991 see column 1, line 18 - line 52 see column 2, line 53 - column 3, line 23 see column 3, line 45 - line 48	1,2,4,6, 10,14
A	---	11-13,15
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 April 1994	04.05.94

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Ibarrola Torres, O

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

In. ational Application No
PC[redacted]CH 94/00035

C.(Continuation) DOCUMENTS C[redacted]ERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 031 701 (TOYO INK) 8 July 1981 see page 4, line 33 - line 37 see page 5, line 8 - page 6, line 24	1,2,6,7
X	GB,A,1 385 529 (CEBAL GP) 26 February 1975 see page 1, line 10 - line 16 see page 2, line 3 - line 32 see page 2, line 74 - line 82 see page 2, line 127 - page 3, line 13 see page 3, line 106 - line 112 see page 4, line 105 - line 110; figure 1	1,2,10, 14
A		11-13,15
X	EP,A,0 234 515 (MITSHUBISHI PLAST. IND.) 2 September 1987 see column 2, line 19 - line 26 see column 3, line 17 - line 25 see column 4, line 14 - line 28 see column 5, line 30 - line 46 see column 6, line 1 - line 7; figure 3	1,2,7,9, 10,14
A		11-13,15
A	EP,A,0 002 692 (BAYER AG) 11 July 1979 see the whole document	1-3,10, 14
A	GB,A,1 495 659 (ST. JOSE MINERALS CORP.) 21 December 1977 see page 1, line 24 - line 63 see page 1, line 84 - line 92 see page 3, line 76 - line 103; table VI	1-3,10, 14
A	US,A,4 983 431 (GIBBONS ET AL.) 8 January 1991 see column 2, line 33 - line 57 see column 3, line 53 - line 59 see column 5, line 10 - line 15; figure 3	1,2,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/CH 94/00035

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0312308	19-04-89	AU-B-	606768	14-02-91
		AU-A-	2554888	02-05-89
		DE-A-	3875053	05-11-92
		WO-A-	8903308	20-04-89
		GB-A,B	2211139	28-06-89
		JP-T-	2501641	07-06-90
		US-A-	4980210	25-12-90
EP-A-0414636	27-02-91	CH-A-	681528	15-04-93
		CH-A-	678931	29-11-91
		CA-A-	2023507	24-02-91
		DE-D-	59003859	27-01-94
EP-A-0031701	08-07-81	JP-A-	56089518	20-07-81
		CA-A-	1165680	17-04-84
		US-A-	4407689	04-10-83
GB-A-1385529	26-02-75	FR-A-	2141562	26-01-73
		BE-A-	784924	15-12-72
		CA-A-	977262	04-11-75
		CH-A-	552457	15-08-74
		DE-A-	2229265	21-12-72
		LU-A-	65529	20-10-72
		NL-A-	7208216	19-12-72
		US-A-	3878018	15-04-75
EP-A-0234515	02-09-87	JP-A-	62198453	02-09-87
		JP-A-	62286217	12-12-87
		DE-A-	3785943	01-07-93
		DE-T-	3785943	16-12-93
		US-A-	4759972	26-07-88
EP-A-0002692	11-07-79	DE-A-	2757370	05-07-79
		JP-A-	54091582	20-07-79
GB-A-1495659	21-12-77	AU-A-	8718575	09-06-77
		BE-A-	836162	01-04-76
		CA-A-	1059888	07-08-79
		DE-A-	2550778	16-06-76
		FR-A-	2294045	09-07-76

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A-1495659		JP-C-	984299	22-01-80
		JP-A-	51077681	06-07-76
		JP-B-	54019029	12-07-79
		LU-A-	73975	01-07-76
		NL-A-	7513007	15-06-76
		SE-A-	7513991	14-06-76
US-A-4983431	08-01-91	JP-A-	2160551	20-06-90
		SE-A-	8902575	23-11-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. tionales Aktenzeichen
PCT/CH 94/00035

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANM GSGEGENSTANDES
IPK 5 B32B15/08 065/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 312 308 (MB GROUP PLC) 19. April 1989 siehe Seite 2, Zeile 13 - Zeile 16 siehe Seite 3, Zeile 9 - Zeile 19 siehe Seite 3, Zeile 47 - Zeile 49 siehe Seite 4, Zeile 3 siehe Seite 4, Zeile 57 - Seite 5, Zeile 4; Ansprüche 11,14-16; Abbildung 3	1-3, 6-10,14
A	---	11-13,15
X	EP,A,0 414 636 (ALUSUISSE-LONZA SERV. AG) 27. Februar 1991 siehe Spalte 1, Zeile 18 - Zeile 52 siehe Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 3, Zeile 23 siehe Spalte 3, Zeile 45 - Zeile 48	1,2,4,6, 10,14
A	---	11-13,15
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. April 1994	04. 05. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Ibarrola Torres, O

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

In. ..tionales Aktenzeichen
PCT/CH 94/00035

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH [redacted] SEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 031 701 (TOYO INK) 8. Juli 1981 siehe Seite 4, Zeile 33 - Zeile 37 siehe Seite 5, Zeile 8 - Seite 6, Zeile 24	1,2,6,7
X	GB,A,1 385 529 (CEBAL GP) 26. Februar 1975 siehe Seite 1, Zeile 10 - Zeile 16 siehe Seite 2, Zeile 3 - Zeile 32 siehe Seite 2, Zeile 74 - Zeile 82 siehe Seite 2, Zeile 127 - Seite 3, Zeile 13 siehe Seite 3, Zeile 106 - Zeile 112 siehe Seite 4, Zeile 105 - Zeile 110; Abbildung 1	1,2,10, 14
A		11-13,15
X	EP,A,0 234 515 (MITSHUBISHI PLAST. IND.) 2. September 1987 siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 26 siehe Spalte 3, Zeile 17 - Zeile 25 siehe Spalte 4, Zeile 14 - Zeile 28 siehe Spalte 5, Zeile 30 - Zeile 46 siehe Spalte 6, Zeile 1 - Zeile 7; Abbildung 3	1,2,7,9, 10,14
A		11-13,15
A	EP,A,0 002 692 (BAYER AG) 11. Juli 1979 siehe das ganze Dokument	1-3,10, 14
A	GB,A,1 495 659 (ST. JOSE MINERALS CORP.) 21. Dezember 1977 siehe Seite 1, Zeile 24 - Zeile 63 siehe Seite 1, Zeile 84 - Zeile 92 siehe Seite 3, Zeile 76 - Zeile 103; Tabelle VI	1-3,10, 14
A	US,A,4 983 431 (GIBBONS ET AL.) 8. Januar 1991 siehe Spalte 2, Zeile 33 - Zeile 57 siehe Spalte 3, Zeile 53 - Zeile 59 siehe Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 15; Abbildung 3	1,2,5

1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0312308	19-04-89	AU-B-	606768	14-02-91
		AU-A-	2554888	02-05-89
		DE-A-	3875053	05-11-92
		WO-A-	8903308	20-04-89
		GB-A,B	2211139	28-06-89
		JP-T-	2501641	07-06-90
		US-A-	4980210	25-12-90
EP-A-0414636	27-02-91	CH-A-	681528	15-04-93
		CH-A-	678931	29-11-91
		CA-A-	2023507	24-02-91
		DE-D-	59003859	27-01-94
EP-A-0031701	08-07-81	JP-A-	56089518	20-07-81
		CA-A-	1165680	17-04-84
		US-A-	4407689	04-10-83
GB-A-1385529	26-02-75	FR-A-	2141562	26-01-73
		BE-A-	784924	15-12-72
		CA-A-	977262	04-11-75
		CH-A-	552457	15-08-74
		DE-A-	2229265	21-12-72
		LU-A-	65529	20-10-72
		NL-A-	7208216	19-12-72
		US-A-	3878018	15-04-75
EP-A-0234515	02-09-87	JP-A-	62198453	02-09-87
		JP-A-	62286217	12-12-87
		DE-A-	3785943	01-07-93
		DE-T-	3785943	16-12-93
		US-A-	4759972	26-07-88
EP-A-0002692	11-07-79	DE-A-	2757370	05-07-79
		JP-A-	54091582	20-07-79
GB-A-1495659	21-12-77	AU-A-	8718575	09-06-77
		BE-A-	836162	01-04-76
		CA-A-	1059888	07-08-79
		DE-A-	2550778	16-06-76
		FR-A-	2294045	09-07-76

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. ationales Aktenzeichen
PCT/CH 94/00035

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB-A-1495659		JP-C-	984299	22-01-80
		JP-A-	51077681	06-07-76
		JP-B-	54019029	12-07-79
		LU-A-	73975	01-07-76
		NL-A-	7513007	15-06-76
		SE-A-	7513991	14-06-76
US-A-4983431	08-01-91	JP-A-	2160551	20-06-90
		SE-A-	8902575	23-11-90